

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015865

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/10

C23C 14/58

H05B 33/14

H05B 33/22

H05B 33/26

(21)Application number : 2000-195824

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.06.2000

(72)Inventor : TAKANO AKIKO
FUJIMORI SHIGEO
OKA TETSUO

(54) METHOD OF MANUFACTURING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve light-emitting efficiency by restricting a rise of the drive voltage of a light-emitting device due to the presence of an inorganic buffer layer.

SOLUTION: This method of manufacturing an organic electroluminescent element includes a process for forming a buffer layer, made of the inorganic substance on a first electrode formed on a substrate, a process for forming a thin film, layer including at least a light-emitting layer made of the organic compound on the buffer layer, and a process for forming a second electrode on the thin-film layer. It is subjected to UV/ozone treatment, after the buffer layer is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-15865
(P2002-15865A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
C 2 3 C 14/58		C 2 3 C 14/58	C 4 K 0 2 9
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
33/22		33/22	Z
33/26		33/26	Z
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-195824 (P2000-195824)

(22) 出願日 平成12年6月29日 (2000.6.29)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 高野 明子

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 藤森 茂雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 岡 哲雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 無機バッファ層を設けたことによる発光装置の駆動電圧の上昇を抑え、発光効率を向上させることを目的とする。

【解決手段】 基板上に形成された第一電極上に無機物からなるバッファ層を形成する工程と、前記バッファ層上に少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層を形成する工程と、前記薄膜層上に第二電極を形成する工程とを含む有機電界発光素子の製造方法において、前記バッファ層の形成後にUV/オゾン処理を施すものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成された第一電極上に無機物からなるバッファ層を形成する工程と、前記バッファ層上に有機化合物からなる発光層を少なくとも含む薄膜層を形成する工程と、前記薄膜層上に第二電極を形成する工程とを含む有機電界発光素子の製造方法であって、前記バッファ層の形成後にUV/オゾン処理することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項2】バッファ層がケイ素を含むことを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項3】バッファ層の膜厚が2nm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる装置であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な有機電界発光素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】基板上に形成された第一電極（陽極）から注入された正孔と第二電極（陰極）から注入された電子が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光する有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴である。

【0003】有機電界発光素子が高輝度に発光することは、コダック社のC. W. Tangらによって初めて示された（Appl. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987）。コダック社の提示した有機電界発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であり、電子輸送性も併せ持ったトリス（8-キノリノラト）アルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000カンデラ/平方メートルの緑色発光が可能であった。現在の有機電界発光素子は、基本的にはコダック社の構成を踏襲しており、基板上に第一電極、発光層を含む薄膜層および第二電極が順次積層された構造をしている。薄膜層の構成は、発光層のみの単層構造である場合もあるが、多くは正孔輸送層や電子輸送層を設けた複数の積層構造である。

【0004】有機電界発光素子における問題点の一つとして、耐久性の問題が挙げられる。連続点灯を行うことにより輝度が経時的に低下するもので、発光に伴う熱によりリークが発生したり、キャリア注入バランスが崩れたり、不純物が拡散することなどが原因として考えられている。これに対して、電極/薄膜層界面にバッファ層

として無機物層などを導入することによって耐久性を向上させることができる（特開平8-288069号公報）。

【0005】しかし無機物層を導入すると、薄膜層との界面においてエネルギー障壁が増大して絶縁化したり、キャリア注入効率が低下し、発光効率が低下することがある。特開平9-260063号公報における技術のように、導入する無機物層の膜厚が厚い場合、発光効率低下などの不具合が生じやすく、所望の輝度を得るために印加する電圧が増大するため、熱の発生も大きくなり、リークが発生するなど耐久性が低下してしまう。また有機物となじみの悪い無機物層を導入した場合、密着性が悪くなって駆動電圧が上昇することがある。このように無機物層の導入によって発光効率が低下する、駆動電圧が上昇する、さらには非発光化するなどといった問題が生じていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、簡便な方法によって発光素子の駆動電圧の上昇を抑え、発光効率を向上させることを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に形成された第一電極上に、少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層を形成する工程と、前記薄膜層上に第二電極を形成する工程とを含む有機電界発光素子の製造方法において、前記第一電極と薄膜層の間に無機物からなるバッファ層を設け、前記バッファ層にUV/オゾン処理を施すことを特徴とする有機電界発光素子の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における有機電界発光素子とは、第一電極と第二電極との間に少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層が存在し、電気エネルギーにより発光する装置である。本発明は第一電極と薄膜層の間に無機物からなるバッファ層を設け、前記バッファ層にUV/オゾン処理を施すことを特徴とするものであり、駆動電圧の上昇を抑え、発光効率を向上させることができる。

【0009】本発明における無機物からなるバッファ層とは、有機電界発光素子の劣化を防ぐために第一電極と薄膜層との間に設けた層である。

【0010】用いられるバッファ層材料としては、ケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、チタン、クロム、バナジウム、ジルコニウム、錫、銅、亜鉛、インジウム、白金、パラジウム、リチウム、マグネシウムなどの単体およびこれらの酸化物、窒化物、炭化物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも耐久性向上に優れた効果を及ぼす材料として、ケイ素、ゲルマニウム、チタンおよびこれらの酸化物・窒化

物・炭化物が好ましく、ケイ素を含んだバッファ層がより好ましい。

【0011】バッファ層の形成方法は、特に限定されるものではなく、バッファ層材料に適した方法を用いればよい。上に例示したような無機物の場合、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリングなどが好ましく用いられる。

【0012】バッファ層の膜厚は材料によっても異なるが、0.1～5nmが好ましい。薄すぎるとキャリア注入バランス制御や不純物拡散防止効果が期待できなくなることから、0.2nm以上であることが、また逆に厚すぎると絶縁化したり、UV/オゾン処理を行った場合の効果が十分現れないことから、2nm以下であることがより好ましい。さらにこれらの効果が最大限に引き出される膜厚として、0.3～1nmの範囲であることが最も好ましい。

【0013】UV/オゾン処理とは、紫外線照射によって酸素を分解して活性酸素を発生させ、それによってオゾンを生じ、オゾンとUVによって表面の汚染物質を分解させ、目的の試料を洗浄する処理方法である。本発明においては無機物からなるバッファ層を形成した後にUV/オゾン処理を施す。それによって、バッファ層に活性酸素を付加して薄膜層界面における仕事関数を増大し薄膜層へのホール注入効率を向上させることができる。さらに主に有機物を用いた薄膜層と無機物からなるバッファ層との密着性を良くしたり、無機バッファ層表面を均一化する効果もある。このようにバッファ層表面にUV/オゾン処理を施すことによって、発光効率を向上させ、駆動電圧を低下させることができる。さらに初期発光効率を高くし、駆動電圧を低く抑えることができることから、バッファ層を設けて、そのまま薄膜層を形成するよりも耐久性を向上させることができる。

【0014】UV/オゾン処理を施す場合には、バッファ層を成膜した基板を成膜チャンバーから取り出すことなく、チャンバー内に酸素を導入しながらUV照射を行えば、チャンバー外で異物が付着したりする汚染の心配もなく、工程上の取り扱いも手間が省けて好ましい。しかしUV/オゾン処理は表面洗浄の効果も高いので、バッファ層成膜後一旦チャンバーから取り出してUV/オゾン洗浄機に入れ、処理を行っても問題ない。またUV/オゾン処理は大気圧下で行っても減圧雰囲気下で行ってもかまわない。

【0015】UV/オゾン処理を施す時間はバッファ層の種類や膜厚にもよるが、2分以上施すことが好ましい。あまり短時間では酸素付加の効果が十分に得られない。また長時間処理を行っても問題は無いが、1時間以上行っても効果は変わらない。

【0016】第一電極と第二電極は素子の発光のために十分な電流を供給するための役割を有するものであり、光を取り出すために少なくとも一方は透明であることが

望ましい。通常、基板上に形成される第一電極を透明電極とし、これを陽極とする。

【0017】陽極に用いる材料は、光を取り出すために透明であれば、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは、金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、20Ω/□以下の低抵抗の基板を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100～300nmの間で用いられることが多い。ITO膜形成方法は、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。

【0018】有機電界発光素子に含まれる薄膜層の構成は、1)正孔輸送材料/発光材料、2)正孔輸送材料/発光材料/電子輸送材料、3)発光材料/電子輸送材料、そして、4)以上の組み合わせ物質を一層に混合した形態、のいずれであってもよい。即ち、上記1)～3)の多層積層構造の他に、4)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料、あるいは発光材料と正孔輸送材料および電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。

【0019】薄膜層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法などが挙げられ、特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。薄膜層の厚みは、発光を司る物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、10～1000nmの間から選ばれる。

【0020】発光材料はホスト材料のみでも、ホスト材料とドーパント材料の組み合わせでも、いずれであってもよい。また、ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。

【0021】正孔輸送材料としては、電界を与えられた

電極間において正極からの正孔を効率良く輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送することが望ましい。そのためには適切なイオン化ポテンシャルを持ち、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、特に限定されるものではないが、TPD、m-MTDATA、 α -NPDなどのトリフェニルアミン誘導体、ビスカルバゾリル誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの既知の正孔輸送材料を使用できる。これらの正孔輸送材料は単独でも用いられるが、異なる正孔輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0022】発光材料は、具体的には、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを始めとする金属キレート化オキシノイド化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できるが特に限定されるものではない。

【0023】発光材料に添加するドーパント材料は特に限定されるものではないが、既知のドーパント材料を用いることができる。具体的には従来から知られている、ペリレン、ルブレンなどの縮合環誘導体、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ペリノン、クマリン誘導体、ピロメテン誘導体、シアニン色素などがそのまま使用できる。

【0024】電子輸送性材料としては電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体などがあるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられる

が、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0025】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルローズ、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0026】第二電極である陰極は、電子を効率よく発光層に注入できる物質であれば特に限定されない。一般的には白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれらの金属とリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属との合金などが好ましい。また、あらかじめ電子輸送層に低仕事関数金属を微量ドーピングしておき、その後に比較的安定な金属を陰極として成膜することで、電極注入効率を高く保ちながら安定な電極を得ることもできる。これらの電極の作製法も、抵抗加熱法蒸着、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などのドライプロセスが好ましい。

【0027】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0028】実施例1

スパッタリング法によりITO透明導電膜を120nm堆積させたガラス基板を38×46mmに切断した後、ITOの不要部分をエッチング除去した。得られた基板をアセトン、アルカリ洗浄液で各々10分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで10分間超音波洗浄してから熱メタノールに10分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV/オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まずバッファ層として一酸化ケイ素を0.5nm蒸着し、基板を一旦蒸着装置から取り出し、15分間UV/オゾン処理を行った。再び基板を真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。次に正孔輸送材料としてN, N'-ジー（ナフタレン-1-イル）-N, N'-ジフェニルーベンジジンを50nm蒸着し、続いて発光層としてトリス（8-キノリノラト）

アルミニウム (Alq₃) を 50 nm の厚さに積層した。第二電極用マスクを装着し、リチウムの蒸気にさらしてドーピングした後、アルミニウムを 150 nm 蒸着して陰極とした。

【0029】このようにして作製した発光素子を 4 mA/cm² の電流密度で発光させたところ、印加電圧は 6 V で発光効率は 1.4 lm/W であった。印加電圧が小さいにも関わらず、良好な発光効率が得られた。

【0030】比較例1

バッファ層を設けた後、UV/オゾン処理を施さなかった他は実施例1と同様にして素子を作製した。この発光素子を 4 mA/cm² の電流密度で発光させたところ、印加電圧は 17 V で発光効率は 0.4 lm/W であった。

【0031】実施例2

バッファ層の厚さを 3 nm 設けた他は実施例1と同様にして素子を作製した。この発光素子を 4 mA/cm² の電流密度で発光させたところ、印加電圧は 15 V で発光効率は 0.6 lm/W であった。

【0032】比較例2

バッファ層を設けた後、UV/オゾン処理を施さなかった他は実施例2と同様にして素子を作製した。この発光素子は絶縁化し発光は観測されなかった。

【0033】実施例3

バッファ層としてケイ素を用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。

【0034】この発光素子を 4 mA/cm² の電流密度で発光させたところ、印加電圧は 7 V で発光効率は 1.3 lm/W であった。

【0035】実施例4

バッファ層としてアルミニウムを用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この発光素子を 4 mA/cm² の電流密度で発光させたところ、印加電圧は 14 V で発光効率は 0.7 lm/W であった。

【0036】比較例3

バッファ層を設けた後、UV/オゾン処理を施さなかった他は実施例4と同様にして素子を作製した。この発光素子を 4 mA/cm² の電流密度で発光させたところ、印加電圧は 22 V で発光効率は 0.1 lm/W であった。

【0037】実施例5

バッファ層としてリチウムを用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この発光素子を 4 mA/cm² の電流密度で発光させたところ、印加電圧は 9 V で発光効率は 0.7 lm/W であった。

【0038】比較例4

バッファ層を設けた後、UV/オゾン処理を施さなかった他は実施例5と同様にして素子を作製した。この発光素子は絶縁化し発光は観測されなかった。

【0039】実施例6

バッファ層としてインジウムを用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この発光素子を 4 mA/cm² の電流密度で発光させたところ、印加電圧は 11 V で発光効率は 0.9 lm/W であった。

【0040】実施例7

バッファ層としてスズを用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この発光素子を 4 mA/cm² の電流密度で発光させたところ、印加電圧は 9 V で発光効率は 1.0 lm/W であった。

【0041】実施例8

バッファ層としてチタンを用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この発光素子を 4 mA/cm² の電流密度で発光させたところ、印加電圧は 7 V で発光効率は 1.2 lm/W であった。

【0042】

【発明の効果】本発明のUV/オゾン処理により、簡便な方法によって有機電界発光素子の駆動電圧の上昇を抑え、発光効率を向上させることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB06 AB11 AB18 BA06
CA01 CB01 DA01 DB03 EA02
EB00 FA01
4K029 BA35 BA46 BA62 BB02 BC07
BD00 EA01 GA00 GA01